

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3912510 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 12 510.6
㉑ Anmeldetag: 17. 4. 89
㉒ Offenlegungstag: 18. 10. 90

⑤① Int. Cl. 5:
D 01 F 6/70
C 08 G 18/10
C 08 G 18/65
D 01 D 5/084
// C 08 G 18/32

DE 3912510 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Reinehr, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen,
DE; Gall, Heinz, Dipl.-Phys. Dr., 5024 Sinnersdorf,
DE; Kulig, Josef; Dauscher, Rudi, Dipl.-Phys. Dr.;
Hirsch, Rolf, Dipl.-Ing., 4047 Dormagen, DE

⑤④ **Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Dampfatosphäre**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Trockenspinnschächten unter Einleiten bestimmter Mengen an überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren erlaubt eine außerordentliche Steigerung der Spinnleistung pro Schacht sowie Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit, insbesondere bei Mittel- und Grobstitern, bei hohen Spinn-schacht-temperaturen und ohne unerwünschte Veränderung, zum Teil sogar unter deutlicher Verbesserung von Fadeneigenschaften der erhaltenen Filamentgarne. Das neue Verfahren verhindert insbesondere auch Zersetzungsneigungen der Spinnlösungsmittel bei (sonst für eine weitgehende Spinnlösungsmittelentfernung bei hohen Spinn-geschwindigkeiten notwendigen) hohen Temperaturen in Luft, ohne daß inerte Gase als Spinnluftmedien eingesetzt werden müssen. Das neue Verfahren ermöglicht weiterhin das Erspinnen von (Multi)Filament-Garnen mit höheren Einzelfilamenttitern, was zur Verbesserung der Stabilität der Filamentgarne gegen äußere Einwirkungen und Abbaueinflüsse beiträgt.

DE 3912510 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verspinnung von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in Trockenspinnschächten unter Einleiten bestimmter Mengen an überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren erlaubt eine außerordentliche Steigerung der Spinnleistung pro Schacht sowie Erhöhung der Spinn-
 5 geschwindigkeit, insbesondere bei Mittel- und Grobstitern, bei hohen Spinnschachttemperaturen und ohne unerwünschte Veränderung, zum Teil sogar unter deutlicher Verbesserung von Fadeneigenschaften der erhaltenen Filamentgarne. Das neue Verfahren verhindert insbesondere auch Zersetzungsneigungen der Spinnlösungsmittel bei (sonst für eine weitgehende Spinnlösungsmittelentfernung bei hohen Spinn-
 10 geschwindigkeiten notwendigen) hohen Temperaturen in Luft, ohne daß inerte Gase als Spinnluftmedien eingesetzt werden müssen. Das neue Verfahren ermöglicht weiterhin das Erspinnen von (Multi) Filament-Garnen mit höheren Einzelfilamenttitern, was zur Verbesserung der Stabilität der Filamentgarne gegen äußere Einwirkungen und Abbaueinflüsse beiträgt.

Hochelastische PU-Elastomere (Spandex- bzw. Elasthan-Fäden) werden überwiegend nach Naß- und insbesondere Trockenspinnverfahren hergestellt. Dazu werden hochviskose Lösungen der Elastomeren in Dimethylformamid oder Dimethylacetamid durch Mehrlochdüsen in beheizte Spinn-
 15 schächte gesponnen, denen zusätzlich Heißluft zugeführt wird (vgl. H. Oertel, in Synthesefasern, Herausgeber: B. v. Falkai, Verlag Chemie Weinheim 1981, S. 180 bis 190 und H. Gall, K.H. Wolf in Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 1983, C. Hanser-Verlag, S. 611 bis 627).

Temperatur der Spinnlösung, Temperatur im Spinnschacht, Temperatur der zusätzlich zugeführten Heißluft und die Abzugsgeschwindigkeit, sowie die geometrischen Abmessungen der Spinn-
 20 schächte bestimmen im wesentlichen die Austrocknung der Filamente unter weitgehender Entfernung der Lösungsmittel.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß der vollständigen Entfernung der Lösungsmittel technologische Grenzen vielfältiger Art gesetzt sind. So tritt bei zu hohen Temperaturen in Nähe der Düsen — sei es durch zu hohe
 25 Lösungstemperatur oder zu hohe Umgebungstemperatur — ein Abreißen der Lösungsspinnstrahlen kurz unterhalb der Spindüsenaustrittslöcher ein, insbesondere wenn die Abzugsgeschwindigkeiten hoch sind. Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit ist aus wirtschaftlichen Gründen grundsätzlich höchst wünschenswert, jedoch wird diese Maßnahme bisher begrenzt durch eine zu hohe Vororientierung der Fäden, was sich u.a. in sehr steilen Kraftdehnungsdiagrammen bei (zu) starker Verminderung der Bruchdehnungsgrenzen bemerkbar
 30 macht.

Eine Erhöhung der Spinnlufttemperatur ist in der Praxis aus vorab diskutierten Gründen, jedoch auch wegen thermischer Verfärbung der Fäden und wegen einer thermischen Instabilität der Spinnlösungsmittel begrenzt. So hat sich gezeigt, daß Dimethylacetamid, aber auch Dimethylformamid, sich bei Spinnlufttemperaturen von
 35 oberhalb etwa 300°C bis 350°C, verstärkt oberhalb 350°C im Schacht in zunehmendem Maße zersetzt und die Ausbeute an wiedergewinnbaren Lösungsmitteln sinkt. Somit sind die Temperaturen zwangsläufig nach oben begrenzt. Verwendet man Stickstoff oder Verbrennungsgase ("Kemp"-Gas) anstelle von Luft als heiße Spinnluftkomponente, so läßt sich zwar die (oxidative) Abbau-Reaktion vermindern, doch steigen die Kosten und Aufwand beträchtlich an.

Ein weiteres, technisch und umwelttechnologisch wichtiges Problem ist das Verbleiben von zuviel Lösungsmittel im ersponnenen Elastomerefaden, insbesondere bei Mittel- und Grobstitern.

In der Japanischen Patentschrift 44-896 (1969) wurde ein Trockenspinnprozeß für Glykol-kettenverlängerte Polyurethan-Elastomere auf Basis höhermolekularer Polyester, Diisocyanaten und Ethylenglykol, gelöst in einer Mischung aus Methylisobutylketon/DMF bzw. aus Tetrahydrofuran als Lösungsmittel beschrieben, wobei diese
 45 Polyurethane durch Verspinnen in einem Spinnschacht von wenigstens 150°C unter Einführung oberhalb der Spindüse von 1 bis 30 m³/h überhitzten Wasserdampfes bei 150 bis 400°C und bei mäßigen Abzugsgeschwindigkeiten (kleiner Spinnleistung) erhalten werden. Derartige Fäden zeigen praktisch gleiche Eigenschaften im Vergleich zu wasserdampffrei gesponnenen Fäden. Es werden leichtflüchtige Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran verwendet oder mitverwendet. Derartige, glykolverlängerte Polyurethan-Elastomere lassen sich nicht bei erhöhten Schachttemperaturen und gleichzeitig hohen Temperaturen gasförmiger Spinnmedien verspinnen; sie
 50 reißen ab oder werden thermoplastisch verstreckt unter unerwünschter Änderung der elastischen Eigenschaften. Die nach dem japanischen Verfahren beschriebenen Spinnleistungen bleiben für solche glykolverlängerten Polyurethane noch immer sehr unbefriedigend.

Aufgabe der Erfindung ist, ein verbessertes Trockenspinnverfahren anzugeben, nach welchem auch die Polyurethanharnstoff(PUH-)-Elastomeren, basierend auf Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren, praktisch vollständig aus hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und insbesondere Dimethylaceta-
 55 mid, mit hohen Spinnleistungen und ohne die Gefahr von Zersetzungen des Spinnlösungsmittels bei den hohen Temperaturen zu PUH-Elastomerefäden versponnen werden können, welche nurmehr einen geringen Gehalt an Spinnlösungsmittel aufweisen, einen guten Rohton besitzen und zudem in ihren elastischen Eigenschaften verbesserte Werte gegenüber aus Heißluft ersponnenen Fäden aufweisen. Die erfinderische Aufgabe soll dabei
 60 möglichst ohne Änderung der vorhandenen Spinnschächte (insbesondere ihrer Länge) erzielt werden. Mit den in der oben zitierten Japanischen Patentschrift 44 896 angegebenen Dampfmengen von 1 bis 30 m³/h, entsprechend etwa 0,5 kg/h bei 150°C bis 13,6 kg/h bei 150°C an überhitztem Dampf von 150 bis 400°C, war mit den erfindungsgemäß zu verwendenden PUH-Elastomerlösungen und bei der in unseren Versuchen vorliegenden Schachtgeometrie (Schachtquerschnittsfläche 0,0615 m² — Schachtdurchmesser = 28 cm) kein Spinnen mög-
 65 lich. Erfindungsgemäß werden deutlich höhere Mengen an Dampf benötigt, vorzugsweise mehr als 50 m³/h, entsprechend mindestens 20 kg/h, vorzugsweise mehr als 30 kg/h Dampf von 250 bis 400°C. Nur unter dieser drastischen Erhöhung der eingeführten Dampfmenge von bevorzugt 30 bis 45 kg/h von überhitztem Dampf von 240 bis 400°C, entsprechend

30 kg/h bei 250°C = 75 m³/h (bei der entsprechenden Temperatur)
 45 kg/h bei 250°C = 112,5 m³/h
 30 kg/h bei 400°C = 96 m³/h
 45 kg/h bei 400°C = 144 m³/h

können die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethan-Harnstoffe effektiv versponnen werden, im Gegensatz zu den in der japanischen Patentschrift genannten Mengen von 1 bis 30 m³/h bei 150°C bis 400°C, maximal 0,3 bis 13,6 kg/h Dampf.

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Trockenspinnverfahren von Polyurethan-Elastomerfasern unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Spinnmedium, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethan-harnstoff-Elastomere, welche durch Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Präpolymeren hergestellt worden sind,

aus ihren Lösungen in Dimethylformamid oder (bevorzugt) Dimethylacetamid über eine mindestens 100°C heiße Spinnöse bei Spinnlösungstemperaturen in der Düse von mindestens 100°C, bevorzugt 105 bis 125°C,

in einen beheizten Spinntrichter von mindestens 160°C Schachtwand-Temperatur, z.B. 160 bis 238°C, vorzugsweise 170 bis 230°C, und insbesondere 175 bis 225°C, eingesponnen werden, und dabei bei Schachtdurchmessern bis 28 cm mindestens 20 kg/h, vorzugsweise 25 bis 50 kg/h, besonders bevorzugt 30 bis 45 kg/h, überhitzter Wasserdampf von größer 250°C, vorzugsweise 275 bis 400°C, insbesondere 280 bis 325°C (gemessen auf Höhe der Spinnöse in der Schachtmitte bei freier Strömung) als heißes Spinnmedium eingeführt werden, und bei größeren Schachtdurchmessern vorzugsweise mit Dampfmenge, welche um das Verhältnis H der Schachtquerschnitte, besonders nur 0,1 H bis 0,8 H , insbesondere nur 0,2 bis 0,6 H vermehrte Dampfmenge, als heißes Spinnmedium eingeführt werden, am Ende des Spinntrichters Spinnmedium und Spinnlösungsmittel einer Wiedergewinnung zugeführt werden, und eine Abzugsgeschwindigkeit der Fäden aus dem Schacht von mindestens 250 m/min, z.B. mindestens 400 m/min und bevorzugt 500 bis 1500 m/min, insbesondere 500 bis 1200 m/min, eingehalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden (PUH-Fäden) in hervorragender Wirtschaftlichkeit, Spinntrichterleistung und Qualität ersponnen werden. Trotz der zum Teil sehr hohen Spinnengeschwindigkeiten (z.B. ≥ 500 , z.B. bis 1500 m/min) zeigen diese Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden überraschenderweise nicht den starken Rückgang der Dehnbarkeit und unerwünscht hohe Modulwerte der Fäden im Vergleich zu den üblichen Spinnengeschwindigkeiten (z.B. von etwa 200 m/min), sondern überraschenderweise eher eine Erhöhung der Bruchdehnung gegenüber gleichartigen Spinnbedingungen in Heißluft (sofern mit Heißluft überhaupt eine solche Verspinnung möglich ist). Möglicherweise liegt eine der Ursachen in der Wechselwirkung zwischen Wasser(dampf) und den Polyharnstoff-Hartsegmenten in den PUH-Elastomeren bei den hohen Spinntemperaturen, bei gleichzeitig verminderter Solvationswirkung verbleibender Restlösungsmittelgehalte vor, doch ist dies nur eine versuchsweise Deutung der unerwarteten Befunde.

Ganz besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Dampfspinnverfahren bei größeren Titern (etwa ≥ 500 dtex, vorzugsweise ≥ 1000 dtex) und bei relativ größeren Filament-Einzeltitern (von etwa 10 bis 25 dtex der miteinander im Endzustand der Elastomer-Filamentgarne schwach verklebten ("coalesced") Einzelfilamente (siehe Literatur). Solche Grobtiter mußten bislang mit relativ langsamer Geschwindigkeit und verminderter Leistung (siehe Vergleichsbeispiel) gesponnen werden, um einerseits eine hinreichende Austrocknung, andererseits eine nicht zu starke Vororientierung (verringerte Dehnbarkeit) zu erhalten.

Trotz der langsamen Spinnengeschwindigkeiten verblieben in Trockenspinnprozessen des Standes der Technik bei größeren Titern, jedoch immer unerwünscht hohe Gehalte (z.B. 1,5 bis 3 Gew.-% DMA) an Lösungsmitteln in den Fäden und mußten gegebenenfalls durch weitere Nachbehandlungsschritte abgesenkt werden.

Wie aus Vergleichsversuchen hervorgeht, können nach dem erfindungsgemäß beanspruchten Verfahren, z.B. bei den besonders kritischen Grobtitern (ca. 1300 dtex), trotz Steigerung der Abzugsgeschwindigkeiten auf mindestens die doppelte (!) Abzugsgeschwindigkeit (z.B. von etwa 250 bis 280 m/min auf 500 bis 600 m/min und somit mit mindestens doppelter Schachtleistung), gleichartiger Spinnapparatur (Schachtlänge gleich, Schachtdurchmesser gleich, Spinnheißluftmedienmenge etwa gleich, Spinnlösungstemperatur gleich), die gleichen PUH-Elastomerlösungen versponnen werden, ohne daß die Fadencharakteristiken unerwünscht verändert werden, wenn man ausreichende Menge überhitzten Wasserdampfes anstelle von Heißluft als heißes Spinnmedium verwendet. Darüber hinaus ist der Restgehalt an Spinnlösungsmittel Dimethylacetamid gegenüber Heißluft von etwa 1,5 bis 3 Gew.-% oder höher, auf $\leq 1,5$ Gew.-%, zumeist sogar $\leq 1,0$ Gew.-%, abgesenkt, obwohl die Spinnleistung erheblich erhöht wurde und obwohl hohe Filament-Einzeltiter bzw. Gesamttiter ersponnen wurden.

Besonders überraschend ist dabei, daß in der Dampfatmosfera bei den hohen Temperaturen die Thermozersetzungserscheinung der Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, erheblich reduziert sind und der Gehalt und die Zahl an verschiedenen Zersetzungsprodukten (auf etwa 1/3) und die Menge an Zersetzungsprodukten außerordentlich stark reduziert ist (z.B. um den Faktor 50 weniger), obwohl eigentlich zu erwarten gewesen war, daß Wasser(dampf) unter diesen hohen Temperaturen eine sehr merkliche Hydrolyse von Dimethylformamid oder Dimethylacetamid bewirken sollte.

Untersuchungen der Spinnabluft hinter dem Spinnkühler, in dem das Spinngas und das im Spinntrichter verdampfte Spinnlösungsmittel kondensiert werden, führten im Falle des Vergleichsbeispiels mit Spinnluft von 400°C (ohne Dampf) als Spinnmedium und Dimethylformamid als Spinnlösungsmittel zu folgenden Mengen (in mg/l Spinnkühlergemisch, d.h. im Lösungsmittelkondensat) an Zersetzungsprodukten:

Formaldehyd = 2 bis 3 mg/l
 Ameisensäure = 170 bis 172 mg/l
 Dimethylamin = 12 bis 13 mg/l
 plus weitere Abwandlungsprodukte.

5

Im Falle v n überhitztem Wasserdampf (40 kg/h bei 400°C), anstelle von Luft gleicher Temperatur als Spinngasmedium, werden folgende Mengen an Zersetzungsprodukten analytisch nachgewiesen:

Formaldehyd = ≤ 2 mg/l

10 Ameisensäure = 9 bis 17 mg/l

Dimethylamin = ≤ 1 mg/l

praktisch ohne weitere Abwandlungsprodukte.

Wie man den vergleichenden Messungen entnehmen kann, ist die Zahl an Zersetzungsprodukten im Falle des Spinnens mit überhitztem Wasserdampf mindestens um den Faktor 10 gegenüber dem Luftspinnen verringert. Dies ist von erheblicher ökologischer Bedeutung.

Wie bereits festgestellt, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders für Mittel- und Grobtiter (ca. 250 bis 560 dtex; bzw. > 560 dtex, insbesondere > 800 dtex) und insbesondere bei stärkeren Einzelfilamenten, z.B. ≥ 8 dtex, von Vorteil, da auch unter diesen erschwerten Bedingungen Fäden mit niedrigem Lösungsmittelrestgehalt erhalten werden.

Doch auch für die Feintiter-Elastomerfäden ist das erfindungsgemäße Verfahren von hohem Vorteil, wobei sich als wesentlich herausstellt, derartige Feintiter bei relativ hohen Temperaturen — ohne Zersetzungsgefahr der Lösungsmittel Dimethylformamid und insbesondere Dimethylacetamid — zu erspinnen und somit zu wirtschaftlichen Produktionsleistungen und wesentlich erhöhter Spinnengeschwindigkeit zu kommen. Dies ist insbesondere bei Spinnverfahren der Fall, wo 4, 8, 16 oder gar 24 Fadengruppen (beispielsweise jeweils aus 3 bis 6 Einzelfilamenten bestehend) aus einem einzigen Trockenspinnschacht gesponnen werden. Neben dem hohen wirtschaftlichen Effekt der Spinnleistung werden in dem neuen Verfahren jedoch auch produktsparende und ökologisch bessere Spinnbedingungen realisierbar.

Als Polyurethanharnstoff-Elastomerfäden kommen alle Diamin-kettenverlängerten, segmentiert aufgebauten PUH-Elastomeren (siehe eingangs zitierte Literatur) in Betracht. Sie werden aus NCO-Prepolymeren mit etwa 1,5 bis 4 Gew.-% der NCO-Endgruppen und Diaminen als Kettenverlängerern hergestellt. Als Diamine im engeren Sinne werden dabei aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diamine oder ihre Mischungen verwendet, z.B. Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Trimethylendiamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, 1,3-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, m-Xylendiamin und viele weitere Diamine, bevorzugt jedoch Ethylendiamin als Hauptkomponente, gegebenenfalls in Mischung bis etwa 30 Mol.-% an 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, Piperazin u.a. In geringen Mengen können Monoamine als Kettenabbrecher/Kettenregler mitverwendet werden. Die Diamine im weiteren Sinne umfassen auch Hydrazin, sowie Dihydrazid-Verbindungen, z.B. Carbodihydrazid, Hydrazid-semicarbazide, Semicarbazid-carbazinester u.ä. Verbindungen.

Die NCO-Präpolymeren werden aus höhermolekularen Diolen, z.B. Polyestern (inklusive Polylactonen), Polyethern, vorzugsweise Polyoxytetramethyldiolen, Polyetherestern etc., vom Molekulargewicht etwa 1000 bis 4000, durch Umsetzung mit überschüssigen Mengen (z.B. 1,5 bis 2,5 Mol) an Diisocyanaten wie z.B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat oder 1,3-Cyclohexandiisocyanat, in der Schmelze oder bevorzugt in Lösungsmitteln hergestellt. Bevorzugt sind NCO-Prepolymeren mit etwa 1,5 bis 2,9% NCO, bzw. 1,6 bis 2,5% NCO und MDI als Diisocyanat.

Gegebenenfalls können weitere Komponenten bei der NCO-Prepolymerbildung mitverwendet werden, z.B. N-Methyldiethanolamin oder N-Methyl-bis-(β -hydroxypropyl)-amin.

Die NCO-Präpolymer(lösungen) können kontinuierlich oder diskontinuierlich mit den Diamin-Verbindungen in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid umgesetzt werden, wobei die NCO/NH₂-Äquivalentverhältnisse etwa zwischen 0,9 und 1,1 liegen.

Ausgangsstoffe und Verfahren sind aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten über Elastomerfäden bekannt und können zur Herstellung der Polyurethanharnstoff-Elastomerlösung im Sinne des Verfahrens Verwendung finden. Die Polyurethanharnstoff-Elastomer-Spinnlösungen haben im allgemeinen Viskositäten von etwa 50 bis 250, vorzugsweise 70 bis 180 Pas bei Raumtemperatur. Die Konzentrationen liegen im allgemeinen zwischen 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 30 Gew.-%.

Die Spinnlösungen können übliche Additive und Stabilisatoren enthalten, z.B. Weißpigmente wie Titandioxid (Rutil oder Anatas), Zinkoxide beliebiger Reinheit, Zinksulfid, Farbpigmente oder Farbstoffe, Stabilisatoren und Alterungsschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Antihafmittel wie Magnesiumstearat und/oder Zinkstearat (z.B. 0,1 bis 0,8 Gew.-% — oder beliebige Mischungen daraus), Zinkoxiden, gegebenenfalls bis 4% andere Oxide wie Magnesiumoxid, oder Magnesiumcarbonat enthaltend, Fließverbesserer wie Silikonöle (Polydimethylsiloxane) oder lösliche Polyoxyalkylen-Dimethylsiloxan-Mischpolymere. Geeignete Substanzen sind auch hier in der Literatur vielfach benannt.

Die Elastomerlösungen werden filtriert und den einzelnen Spinnschläuchten zugeführt. Die Lösungen müssen vor der Einführung in die Spinn Düsen soweit vorerwärmt werden, so daß sie sich innerhalb der Spinn Düsen auf wenigstens 100°C erwärmen. Obw hl bereits Temperaturen bei der Zuführung der Lösung v n 90 bis 95°C ausreichen und die restliche Wärmezufuhr über die im Hochtemperaturbereich (Spinnluft/Dampf/Schachtheizung) wirksam wird, um die Lösungstemperatur und Düsenoberflächentemperatur auf über 100°C bis knapp unterhalb der Siedetemperatur der Lösungsmittel Dimethylformamid/Dimethylacetamid, bevorzugt 105 bis 135°C, zu halten, ist es verfahrenssicherer, die Lösungstemperatur bei der Zuführung auf $\geq 100^\circ\text{C}$ einzustellen.

Dies kann z.B. über kurze Vorwärmestrecken und Umwälzung über statische Mischerelemente geschehen. Die einzusetzenden Düsen werden ebenfalls in vorgewärmtem Zustand $\geq 100^\circ\text{C}$ montiert, um eine Kondensation von Wasserdampf bei der Ausspinnung zu verhindern.

Als Spinn-schächte werden übliche beheizte Schächte mit einer Länge von 5 bis 15 m, vorzugsweise 7 bis 12 m, und Durchmessern von 25 bis 70, vorzugsweise 27 bis 55 cm, verwendet. Die Spinn-schächte können auf der ganzen Länge oder auf Teillängen, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Temperaturen, beheizt werden.

Die Zuführung des Dampfes erfolgt von einem Dampferhitzer, der in gewissem Abstand von den Spinn-schächten angebracht ist. Dort werden im allgemeinen noch etwas höhere Temperaturen im Dampf erzeugt, um — abhängig von Isolierung/Entfernung usw. — am Spinn-schacht die genannten Temperaturen aufzuweisen. Die Mengen werden z.B. über Lochblenden bestimmt. Die Temperaturen des Dampfes werden in etwa auf Höhe der Spinn-düsen bestimmt. Die Menge des Dampfes, die in den Spinn-schacht eingeführt wird, hängt vom Querschnitt des Spinn-schachtes und in gewissen, geringeren Anteilen von der Menge der eingeführten Spinnlösung (der Menge des Spinnlösungsmittels im Schacht) ab. Bei einem Schacht von einem Querschnitt ($d = 28\text{ cm}$) von 615 cm^2 ergibt z.B. die Menge von $50\text{ m}^3/\text{h}$ überhitzter Dampf eine Strömungsgeschwindigkeit von 812 m/h ($0,225\text{ m/sek}$). Bei Übergang auf andere Schachtquerschnitte ist die Dampfmenge gegebenenfalls entsprechend dem Verhältnis (H) der Schachtquerschnitte anzupassen, falls dies notwendig erscheint. Das Verhältnis H stellt dabei den Quotienten aus vergrößertem Schachtquerschnitt zum Schachtquerschnitt von 615 cm^2 (28 cm Schachtdurchmesser) dar. Bevorzugt wird die Dampfmenge nur zu einem Anteil dieses Verhältnisses H , z.B. $0,1 H$ bis $0,8 H$ (d.h. nur 10% bis 80% Steigerung über die Dampfmenge beim "Normal"-Spinn-schachtdurchmesser von 28 cm hinaus) erhöht. Insbesondere beträgt die Erhöhung der Dampfmenge nur $0,2 H$ bis $0,6 H$. Der kleinere Wert von $x \cdot H$ wird insbesondere bei den größeren Schachtdurchmessern ausgewählt.

Die Dampfmenge wird dabei aus wirtschaftlichen Gründen generell auf den niedrigsten, verfahrensnotwendigen Wert eingestellt. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Elastomerlösungsdurchsatzes (Schachtleistung) und des Schachtquerschnittes wird man tendenziell mehr Dampf verwenden als bei alleiniger Vergrößerung des Schachtquerschnittes.

Herstellung einer Polyurethanharnstoff-Elastomerspinnlösung

Ein Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen von einem mittleren Molekulargewicht von 2000 (OH-Zahl von 56) wurde durch Umsetzen von 10 kg Adipinsäure mit 8,1 kg Hexandiol-1,6 und 7,1 kg 2,2-Dimethyl-propan-diol-1,3 (Neopentylglykol) in üblicher Weise hergestellt. 10 kg dieses Polyesters wurden zusammen mit 190 g N,N-Bis(β -hydroxypropyl)methylamin, 2600 g 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (enthaltend 0,6% 2,4-Diphenylmethandiisocyanat) und 3,2 kg Dimethylacetamid unter Rühren 100 min auf 50 bis 54°C erwärmt, bis der NCO-Gehalt des Präpolymeren 2,66 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) betrug. 245 g Ethylendiamin wurden in 43,45 kg Dimethylacetamid gelöst, in einem Kessel vorgelegt und mit 270 g festem CO_2 versetzt, so daß sich eine Carbamatsuspension bildete. Zu dieser frisch gebildeten Suspension wurden unter intensivem Rühren 16 kg Präpolymerlösung (wie oben hergestellt) gegeben. Man erhielt eine homogene, klare Elastomerlösung mit einem Feststoffgehalt von 22 Gew.-% und eine Lösungsviskosität von $92,6\text{ Pa} \cdot \text{s}$. Zu der viskosen Polymerlösung wurden, bezogen auf PU-Feststoff, 4 Gew.-% Titandioxid, 0,3 Gew.-% Magnesiumstearat und 1% des Siliconöls Baysilon® M 100 (Bayer AG) zugesetzt. Die Lösung wurde weiterhin mit 1% Cyanox® 1790 (Stabilisator der Formel 2,4,6-Tris-(2,4,6-trimethyl-3-hydroxybenzyl)-isocyanurat) versetzt.

Vergleichsbeispiel

Eine 22 gew.-%ige Polyurethanharnstoff-Elastomerlösung in Dimethylacetamid (siehe Herstellungsvorschrift) wurde auf einem 8,8 m langem Spinn-schacht mit einem Innendurchmesser von 28 cm aus einer 96 Lochdüsen mit 0,3 mm Lochdurchmesser zu Elastomerfäden mit 1200 dtex Feinheit versponnen. Die Fäden wurden unter dem Spinn-schacht an einer ersten Galette bei 375 m/min abgezogen, von einer zweiten Galette mit 390 m/min übernommen und mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 450 m/min auf Spulen gewickelt. Die Spinn-schacht(wandheiz)temperatur lag bei 200°C . Es wurde mit $56\text{ Nm}^3/\text{h}$ Heißluft von 380°C gesponnen. Lösungsleitungen und Spinnkopf waren auf 110°C vortemperiert.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

Fadenfeinheit	1163 dtex	
Höchstzugkraft	930 cN (Meßvorschrift s. Bsp. 1)	55
Höchstzugkraftdehnung	429% (Meßvorschrift s. Bsp. 1)	
Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1 : 4 in rollendem Abzug	213 cN	
Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid	3,1%	
Spinn-schachtleistung	3,2 kg Elastomergarn/h	60

In einem weiteren Versuchsteil wurde versucht, durch Erhöhung der Schachttemperatur von 200 auf 220°C und in weiteren Versuchsteilen die weitere Erhöhung der Temperatur von 380°C auf 400°C (gemessen am Austritt des Lufterhitzers) das Spinnlösungsmittel vollständiger auszutreiben. In allen Fällen rissen die Fäden nach den Temperaturerhöhungen ab und zeigten beginnende Vergilbungen. Offensichtlich wurde die Grenze der thermischen Belastbarkeit der Fäden überschritten.

Beispiel 1

Die oben beschriebene, 22 gew.-%ige PUH-Elastomerlösung in Dimethylacetamid wurde auf einem 8,8 m langem Spinn-schacht mit Querschnitt 28 cm aus einer 96 Lochdüse mit 0,3 mm Lochdurchmesser zu Fäden versponnen. Es wurden dabei 300 cm³ Spinnlösung (ca. 100°C) pro Minute durch die Düse gedrückt. Die Geschwindigkeit von Galette 1) betrug 415 m/min, von Galette 2) 435 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit 500 m/min. Die Spinn-schachttemperatur (Schachtheizung) lag bei 200°C. Es wurde mit 40 kg/h überhitztem Dampf von 400°C (gemessen am Dampferhitzer/310 bis 320° Dampftemperatur in Düsen-nähe) gesponnen. Lösungsleitungen und Spinnkopf waren auf 110°C vortemperi-ert.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

Fadenfeinheit	1323 dtex
Höchstzugkraft (in Anlehnung an DIN 53 835, Teil 2)	1397 cN
— einfacher Zugversuch)	
Höchstzugkraftdehnung (in Anlehnung an DIN 53 835, Teil 2)	487%
— einfacher Zugversuch)	
Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1 : 4 in rollendem Abzug	185 cN
Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid	0,85%
Spinn-schachtleistung	4,0 kg Elastomerfilamentgarn/h

Beispiel 2

Die 22 gew.-%ige Lösung, wie beschrieben, wurde auf dem genannten Schacht und mit den gleichartigen Düsen versponnen. Es wurden dabei 325 cm³ Spinnlösung von ca. 110°C pro Minute durch die Düse gedrückt. Die Geschwindigkeit von Galette 1) betrug wiederum 415 m/min, von Galette 2) 435 m/min. Die Aufwickelgeschwindigkeit wurde jedoch auf 550 m/min erhöht. Alle anderen Spinn-daten wurden gemäß Beispiel 1 unverändert beibehalten.

An den gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte gemessen:

Fadenfeinheit	1308 dtex
Höchstzugkraft	1216 cN
Höchstzugkraftdehnung	437%
Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1 : 4 in rollendem Abzug	262 cN
Restgehalt an Lösungsmittel Dimethylacetamid	0,86%
Spinn-schachtleistung	4,31 kg Elastomerfilamentgarn/h

Wie man den Beispielen entnehmen kann, lassen sich mit dem Spinnmedium überhitztem Dampf anstelle von Luft höhere Spinn-geschwindigkeiten bei deutlich niedrigeren Gehalten an Restlösungsmitteln in den Elastomer-fäden bei verbesserten fasertechnologischen Daten erzielen. Mit dem hier aufgezeigten Verfahren lassen sich somit deutlich höhere Spinn-schachtleistungen verwirklichen. Es wird eine Zunahme der Höchstzugkraft der Elastomer-fäden um 30 bis 50% gegenüber dem Vergleichsbeispiel erhalten. Die Ursache ist nicht genau bekannt, muß jedoch auf den veränderten Mechanismen der Lösungsmittelentfernung beruhen. Die bedeutend bessere Restlösungsmittelentfernung aus den Elastomerfilament-fäden trotz kürzerer Verweilzeiten im Spinn-schacht ist von großer praktisch/technologischer Bedeutung. Neben den ökonomischen Vorteilen werden wie bereits erwähnt auch deutliche ökologische Fortschritte in bezug auf Art und Menge an Zersetzungsprodukten in der Spinnabluft erzielt.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 und 2 wurde die genannte PUH-Elastomerlösung in Dimethylacetamid mit 353 cm³ Spinnlösung von 110°C pro Minute versponnen. Die Geschwindigkeit der Galette 1) betrug 410 m/min, von Galette 2) 545 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit wurde auf 600 m/min gesteigert. Es wurde mit 45 kg/h Dampf von 400°C (am Dampferhitzer/entsprechend 320° in Düsen-nähe) gesponnen. Die Schachttemperatur betrug 225°C. An den so gesponnenen Elastomerfilamentgarnen wurden folgende fasertechnologischen Werte ermittelt:

Fadenfeinheit	1217 dtex
Höchstzugkraft	1208 cN
Höchstzugkraftdehnung	400%
Dehnkraft des Fadens bei Verzug 1 : 4 in rollendem Abzug	401 cN
Restgehalt an Dimethylacetamid	0,95%
Spinn-schachtleistung	4,3 kg Elastomerfilamentgarn/h

In einer Versuchsabwandlung wurde die Geschwindigkeit von Galette 1) auf 585 m/min, von Galette 2) auf 610 m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit auf 700 m/min gesteigert und die durchgesetzte Elastomer-lösungs-menge auf 414 cm³/min erhöht. Die anderen Spinnparameter wurden unverändert beibehalten. Es wurden

Fäden v n 916 dtex Feinheit erhalten. Die fasertechnischen Eigenschaften entsprachen weitgehend den Werten aus Beispiel 3/erster Versuchsteil, der Spinnlösungsmittelrestgehalt in den Fäden war nur 0,96 Gew.-%, trotz der erhöhten Spinnleistung.

Patentanspruch

Verbessertes Trockenspinnverfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomerfasern unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Spinnmedium, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethanharnstoff-Elastomere, welche durch Diamin-Kettenverlängerung von NCO-Präpolymeren hergestellt worden sind,
aus ihren Lösungen in Dimethylformamid oder (bevorzugt) Dimethylacetamid
über eine mindestens 100°C heiße Spinn Düse bei Spinnlösungstemperaturen in der Düse von mindestens 100°C, bevorzugt 105 bis 125°C,
in einen beheizten Spinn schacht von mindestens 160°C Schacht wand-Temperatur, bevorzugt 160 bis 238°C eingesponnen werden,
und dabei, bei Schachtdurchmessern bis 28 cm, mindestens 20 kg/h, vorzugsweise 25 bis 50 kg/h, besonders bevorzugt 30 bis 45 kg/h, überhitzter Wasserdampf einer Temperatur von größer 250°C, vorzugsweise 275 bis 400°C, insbesondere 280 bis 325°C, und bei höheren Schachtdurchmessern gegebenenfalls um das Verhältnis H der Schachtquerschnitte, vorzugsweise nur um den Faktor 0,1 H bis 0,8 H , insbesondere nur um 0,2 bis 0,6 H vermehrte Dampfmengen, als heißes Spinnmedium eingeführt werden,
am Ende des Spinn schachtes Spinnmedium und Spinnlösungsmittel einer Wiedergewinnung zugeführt werden,
und eine Abzugsgeschwindigkeit der Fäden aus dem Schacht von mindestens 250 m/min, bevorzugt mindestens 400 m/min, eingehalten werden.

— Leerseite —